

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-110118

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	
163/10		163/10	
175/14		175/14	
G 1 1 B 7/24	5 3 4	G 1 1 B 7/24	5 3 4 F
// C 0 8 K 5/09		C 0 8 K 5/09	

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-217451

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月12日

(31) 優先権主張番号 特願平8-213622

(32) 優先日 平8 (1996) 8月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 大林 元太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 山下 伸一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 防汚性ハードコート剤および光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 人の汗や指紋痕などに対する光記録媒体表面の防汚性を向上させる。

【解決手段】 光記録媒体の表面に非架橋型フッ素系界面活性剤を含有する防汚性ハードコート層を設けることにより防汚性を向上させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非架橋型フッ素系界面活性剤を0.01～3重量%含有することを特徴とする光記録媒体用防汚性ハードコート剤。

【請求項2】 非架橋型フッ素系界面活性剤がフッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアルコキシレート、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルアンモニウム塩から選ばれる1種類以上からなることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体用防汚性ハードコート剤。

【請求項3】 非架橋型フッ素系界面活性剤がフッ素化アルキルエステルであることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体用防汚性ハードコート剤。

【請求項4】 非架橋型フッ素系界面活性剤および光硬化型樹脂からなることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体用防汚性ハードコート剤。

【請求項5】 光硬化型樹脂がアクリルオリゴマー20～80重量%およびアクリルモノマー80～20重量%からなることを特徴とする請求項4記載の光記録媒体用防汚性ハードコート剤。

【請求項6】 アクリルオリゴマーがウレタンアクリレートおよび/またはエポキシアクリレートであり、かつ、アクリルモノマーが単官能および/または多官能アクリレートであることを特徴とする請求項5記載の光記録媒体用防汚性ハードコート剤。

【請求項7】 非架橋型フッ素系界面活性剤を0.01～3重量%含有するハードコート層を設けたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項8】 非架橋型フッ素系界面活性剤がフッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアルコキシレート、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルアンモニウム塩から選ばれる1種類以上からなることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項9】 非架橋型フッ素系界面活性剤がフッ素化アルキルエステルであることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項10】 ハードコート層がアクリル系樹脂であることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項11】 ハードコート層に対する人工汗の接触角が90°以上であることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項12】 ハードコート層に対するスクアレンの接触角が90°以上であることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【請求項13】 ハードコート層に対する人工汗およびスクアレンの接触角が90°以上であることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非架橋型フッ素系界面活性剤を含有する防汚性ハードコート層を設けた光記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】光ディスクは大容量で可搬性に優れており、実用化が進んでいる。この光ディスクはいずれも透明基板上に記録層などを形成した後、その上にさらに記録層を保護するために保護樹脂層を積層した構造になっており、記録層とは反対側の透明基板側からレーザー光を入射することにより、情報の記録および/または再生が行われる。

【0003】使用する基板としてはガラスやポリカーボネートやポリメチルメタクリレートなどがあるが、加工性、取扱い性、価格などの点からポリカーボネートが多く使用されている。しかし、このポリカーボネートは軟らかく、また、ドライブ内での回転で生じる空気との摩擦により静電気を帯びやすい。このため、ポリカーボネート基板は空気中の汚れが付着しやすく、容易に傷が付く。付着する汚れは多種多様であるが、代表的なものとして空気中の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの無機物や人の汗や指紋などの有機物などがあり、その寸法も数百 $\mu\text{m}$ から0.01 $\mu\text{m}$ まで分布している。付着する汚れの種類や汚れ具合は使用環境によって大きく異なる。これら汚れのうち、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの無機物は例えば、エアブローをかけることにより比較的簡単に汚れを落とすことができる。一方、人の汗や指紋などの油成分（有機物）は無機物などの汚れとは異なり、エアブローをかけただけでは汚れが落ちにくい。そのため、これら汚れに対しては光ディスク専用のクリーナーを用いて汚れを落とす方法がある。しかし、いずれにしても汚れが光記録媒体表面に付着した状態やそれが原因で基板に傷がついた状態で情報の記録および/または再生を行った場合、レーザー光が散乱し、信号エラーとなって正確な情報の記録および/または再生ができなくなる。これらを防止するために通常ポリカーボネート基板の表面保護を目的としてハードコート層を設けることが知られている。さらにゴミやほこりなどを付着しにくくするためにハードコート層自体に帯電防止性を付与することも知られている。例えば特開昭60-239946号公報および特開昭61-276145号公報では帯電防止剤としてカチオン系のアミンを添加したり、アニオン系のアルキルベンゼンスルホン酸塩、非イオン性のポリオール、アルキルフェノールのエチレンオキシド、両性系のイミダズリン型やアラニン型金属塩を添加、特開平3-49053号公報では脂肪族ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート化合物を添加、特開平3-173949号公報ではラウリル化合物などを添加、特開平4-80267号公報ではチオシアン酸およびアルキレングリコール鎖を有する

アニオン性界面活性剤を添加する方法がある。これら界面活性剤はいずれもゴミやほこりなどの無機物の汚れを付着させにくくする効果がある。しかし、これら帯電防止剤含有のハードコート剤では人の汗や指紋痕などの有機物の汚れに対する防汚性についてはほとんど効果がない。それにもかかわらず、これまであまり問題とされなかったのは書き換え型光ディスクの多くがカートリッジに入っており、光ディスク表面に直接手で触れることがあまりなかったからである。また、たとえ汚れた場合でも光ディスク専用のクリーナー等を用いて、汚れを拭き取ることで解決していた。しかし、将来的には書き換え型光ディスクもカートリッジを用いず裸のままでの使用も考えられ、これまで以上に人の汗や指紋痕などでディスク表面を汚染する機会が増大することが予想される。さらに高密度記録の光ディスク、例えばDVDのような場合、レーザービームスポット径が小さいため、より小さな汚れに対しても信号エラーとなる可能性が高い。この場合、もちろんクリーナーを用いて汚れを拭き取ることは可能であるが、汚れを拭き取る手間が増えるために作業性が悪くなるばかりでなく、ハードコート層自体に傷が生じたり、あるいはハードコート層自体が摩耗し、すり減ることも考えられる。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は光記録媒体表面に防汚性ハードコート層を設けることにより、光記録媒体表面の防汚性を著しく向上させた光記録媒体を提供するものである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明は非架橋型フッ素系界面活性剤を0.01～3重量%含有することを特徴とする光記録媒体用防汚性ハードコート剤からなる。

【0006】また、本発明は非架橋型フッ素系界面活性剤を0.01～3重量%含有するハードコート層を設けたことを特徴とする光記録媒体からなる。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明では光記録媒体表面に非架橋型フッ素系界面活性剤を含有する防汚性ハードコート層を設けることにより光記録媒体表面の防汚性が著しく向上できることを見出した。

【0008】本発明において、対象とした汚れは主に人間の汗や指紋痕であって、防汚とはこれらの汚れが付着しないこと、または付着しにくいことを意味する。

【0009】本発明は非架橋型フッ素系界面活性剤を含有する防汚性ハードコート剤および防汚性ハードコート層を有する光記録媒体に関するものである。光情報記録媒体とは光の照射により、情報の記録、消去、再生が可能である光ディスク、光カード、光テープなどを示す。これら光情報記録媒体には再生専用(ROM)光記録媒体、光磁気記録媒体や相変化光記録媒体などの書換型

(RAM)光記録媒体、部分再生専用型(PROM)光記録媒体、追記型(WO)光記録媒体などがあるが、特にカートリッジを用いず、裸のまま使用される光ディスク、例えばCD-ROMのようなものや従来の光記録媒体に比べて高記録密度化により、レーザービームスポット径がかなり小さくなり、より小さな汚れに対しても信号エラーとなりやすいような光記録媒体、例えばDVDのようなものに対して特に効果がある。

【0010】本発明において、防汚性ハードコート層を設ける方法は、特に限定されないが、例えば、非架橋型フッ素系界面活性剤をベースとなる硬化樹脂に溶解または練り込み、塗布し硬化する方法などが用いられる。また、非架橋型フッ素系界面活性剤を含まないハードコート層を塗布した上に、さらに前記の防汚性ハードコート層を設けてもかまわない。塗布方法は、スピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法などを用いることができる。

【0011】ベースとなる硬化樹脂としては1分子中に少なくとも1個以上の架橋性二重結合を有する化合物が挙げられる。例えば、一般によく用いられる光硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、嫌気硬化型樹脂、あるいはこれら併用硬化型樹脂などが使用できる。

【0012】光硬化型樹脂としては、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリオールアクリレートなどのアクリル系樹脂がある。具体的には下記の(1)～(4)の組成物からなる。

【0013】(1) 架橋性オリゴマー

(2) 単官能および多官能モノマー

(3) 光重合開始剤

(4) 光開始助剤

(1)としてポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレート等が挙げられる。具体的にはポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシアクリレート、ポリウレタンのジアクリレート、クレゾールノボラック型エポキシ(メタ)アクリレート等がある。(2)としては2官能や3官能や4官能や6官能の(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。具体的には2官能の(メタ)アクリル酸エステルとしてはトリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等がある。3官能の(メタ)アクリル酸エステルとしてはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等がある。4官能の(メタ)アクリル酸エステルとしてはテトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等がある。

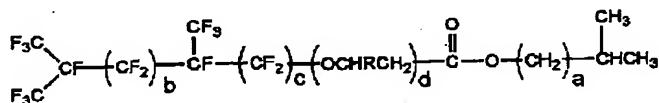
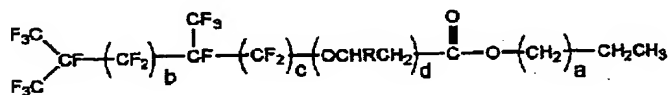
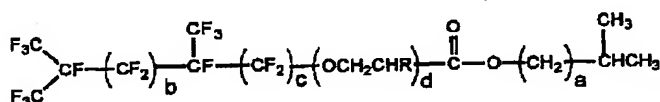
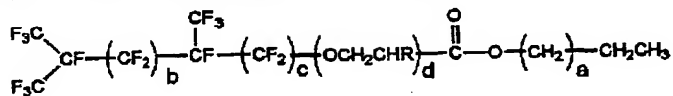
(3) としてはケトン系、ベンゾイン系、チオキサン系等の光重合開始剤が挙げられる。具体的にはケトン系としてはアセトフェノン、ベンゾフェノン等がある。ベンゾイン系としてはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等がある。チオキサン系としてはチオキサン、2-メチルチオキサン等がある。(4) としてはn-ブチルアミン、トリエチルアミン、アリルチオ尿素等の光開始助剤が挙げられる。

【0015】これら光硬化型樹脂を硬化させるのに用いる光は紫外線、電子線、あるいはガンマ線などであり、電子線あるいはガンマ線の場合、必ずしも上記（３）、（４）を含有する必要はない。これらの線源としては高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプや加速電子などが使用できる。

【0016】フッ素系界面活性剤には重合性二重結合を持たずベースとなる樹脂とは架橋しない、いわゆる非架橋型と重合性二重結合を有しベースとなる樹脂と架橋する架橋型とがある。非架橋型フッ素系界面活性剤としてはフッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアルコール、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、

パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルアンモニウム塩などがある。非架橋型フッ素系界面活性剤としては(メタ)アクリレートの水素原子がフッ素原子に置換した、いわゆるフッ素系(メタ)アクリレートやフッ素系エポキシアクリレートなどがある。このうち非架橋型フッ素系界面活性剤はベースとなる樹脂とは架橋しないために、硬化時にコーティング層の表面に凝集する傾向がある。そのため、少量加えるだけで防汚効果が発揮される。一方、架橋型フッ素系界面活性剤のフッ素系(メタ)アクリレートやフッ素系エポキシアクリレートの場合、ベースとなる樹脂と架橋するために、非架橋型フッ素系界面活性剤の時のように硬化時にコーティング層の表面に凝集することがない。そのため、非架橋型フッ素系界面活性剤と同じ程度の防汚効果を生み出すためには相当量のフッ素系(メタ)アクリレートやフッ素系エポキシアクリレートを加える必要がある。しかし、この場合、ベースとなる樹脂の全体に対する割合が低下するために、ベース樹脂が持つ本来の特性の悪化が懸念される。例えば、粘度変化や表面硬度の低下などである。そのため、ベース樹脂が持つ本来の特性に影響を与えることなく、十分な防汚性が発揮される非架橋型フッ素系界面活性剤が好ましい。なかでもフッ素化アルキルエステルが特に防汚効果に優れている。例えば、次のような構造式をもつものが挙げられる。

【化1】



などのアルキル基である。

【0018】このようなフッ素化アルキルエステルとし

では例えば、住友スリーエム(株)の“フロラードFC-430”などがある。

【0019】この非架橋型フッ素系界面活性剤の濃度が非常に低い場合、防汚効果が充分に発揮されない。濃度が高い場合、粘度上昇が生じ、膜厚制御が困難になるばかりでなく、表面の硬度が低下する。そのため、傷が付きやすくなる。これらの理由から、非架橋型フッ素系界面活性剤の添加量はベース硬化樹脂に対して、0.01～3重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.1～1重量%がよい。

【0020】ハードコート層の防汚性はハードコート層に対する汚れ物質の接触角を測定することにより評価が可能であり、この接触角が大きければ防汚性に優れていることを示す。特に、接触角が90°以上で良好な防汚性を得ることができる。汚れ物質は、主に人間の汗や指紋液であるが、測定の際には、それらの代用となる測定液として人工汗を用いることができる。また、汗や指紋液の主成分である有機物のスクアレンを用いることも好ましい。より好ましくは、人工汗、スクアレン両方の接触角が90°以上であると良好な防汚性を得ることができる。

【0021】

【実施例】以下に本発明について、実施例により説明する。ただし、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

【0022】防汚性の評価は(1)接触角の測定、(2)疑似指紋を用いて人工指紋液を圧着させ、拭き取り後の払拭性の2種類で行った。接触角の測定は協和界面科学(株)の接触角計“FACE CONTACT-ANGLEMETER”を用い、静止接触角(以下、単に接触角と略す)でおこなった。対象とした測定液は人工汗、および汗や指紋液の主成分のうち、有機物のオレイン酸、スクアレン、トリオレインとした。人工指紋液の拭き取り後の目視評価は疑似指紋(シリコン製)に人工指紋液をつけ、2kg/cm<sup>2</sup>の荷重で付着させた後、“キムワイプ ワイパーS-2000”(十条キンバリー(株))で3回拭き取り、人工指紋液の払拭性を評価した。以下にその評価を示す。

【0023】

○：人工指紋痕が見えない

△：人工指紋痕が一部残っている

×：人工指紋痕がほとんど残っている

用いた人工汗および人工指紋液の成分は、下記のとおりである。

【0024】人工汗の成分(水1lあたり)

L-ヒスチジンHCl・H<sub>2</sub>O 0.5g

NaCl 5.0g

リン酸二ナトリウム12H<sub>2</sub>O 5.0g

1/10N NaOH 25.0ml

人工指紋液の成分(水：エタノール=1：1(体積比))

混合溶媒1lあたり)

NaCl 7.0g

尿素 1.0g

乳酸(85%) 4.0g

ハードコート層の表面硬度の測定は表面性測定機“トライボギア TYPE：HEIDON-14DR”(新東科学(株))を用いて行った。測定条件はJIS K5400-1990に準じて行なった。以下にその条件を示す。

【0025】

移動速度：0.5mm/秒(30mm/分)

測定回数：5

荷重：1.00±0.05kg

鉛筆：“三菱ユニ”

【0026】(実施例1)紫外線硬化型ハードコート剤(“ウレタンアクリレート”50重量%、多官能アクリレート48重量%、光重合開始剤Irgacure184”2重量%)に非架橋型フッ素系界面活性剤として住友スリーエム(株)の“フロラードFC-430”を0.6重量%添加し、充分に攪拌した。これを光ディスク用ポリカーボネート基板(直径120mm、厚さ0.6mm)の記録層形成面と反対側にスピンコート法により膜厚6μmに塗布した。その後、700mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、ハードコート層の硬化をおこなう。表面の接触角を測定した。各溶媒の接触角は以下のようであった。

【0027】

	接触角(度)
人工汗	116.3
オレイン酸	98.8
スクアレン	97.8
トリオレイン	105.5

人工指紋液の払拭性、鉛筆硬度は以下のようになった。

人工指紋液の払拭性 ○

鉛筆硬度 HB

【0028】(比較例1)非架橋型フッ素系界面活性剤を添加しなかった以外は、実施例1と同様にハードコート剤をスピンコートし、硬化させた後、接触角を測定した。

【0029】

	接触角(度)
人工汗	80.7
オレイン酸	47.1
スクアレン	42.8
トリオレイン	49.5
人工指紋液の払拭性	×
鉛筆硬度	HB

【0030】(比較例2)非架橋型フッ素系界面活性剤のかわりに、架橋型フッ素系界面活性剤2-(パーフルオロオクチル)エチルメタアクリレート(10重量%添

加した以外は、実施例1と同様にし、接触角を測定した。

## 【0031】

	接触角(度)
人工汗	100.6
オレイン酸	88.4
スクアレン	86.3
トリオレイン	94.6
人工指紋液の払拭性	△
鉛筆硬度	B

【0032】(比較例3)非架橋型フッ素系界面活性剤のかわりに、帯電防止剤アルキルベンゼンスルホン酸塩を0.6重量%添加した以外は、実施例1と同様にし、接触角を測定した。

## 【0033】

	接触角(度)
人工汗	82.6
オレイン酸	46.6
スクアレン	43.9
トリオレイン	47.2
人工指紋液の払拭性	×
鉛筆硬度	HB

## 【0034】

【発明の効果】光記録媒体の表面に非架橋型フッ素系界面活性剤を含有する防汚性ハードコート層を設けることにより人の汗や指紋痕などに対する防汚性が向上した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

C08K 5/10  
5/19  
5/42  
C08L 33/04  
63/10  
75/14

FI

C08K 5/10  
5/19  
5/42  
C08L 33/04  
63/10  
75/14